

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESEN (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
7. September 2001 (07.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/64794 A2**

- |   |  |
|---|--|
| <p>(51) Internationale Patentklassifikation: C09D 5/03</p> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/02281</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum:<br/>1. März 2001 (01.03.2001)</p> <p>(25) Einreichungssprache: Deutsch</p> <p>(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch</p> <p>(30) Angaben zur Priorität:<br/>100 09 822.3 1. März 2000 (01.03.2000) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von<br/>US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1,<br/>48165 Münster (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLUM, Rainer</p> | <p>[DE/DE]; Rüdigerstrasse 64, 67069 Ludwigshafen<br/>(DE). KELLER, Peter [DE/DE]; Mozartstrasse 9,<br/>66583 Spiesen-Elversberg (DE). HILGER, Christopher<br/>[DE/DE]; Am Oedingteich 8, 48165 Münster (DE).</p> <p>(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Strasse 10, 40878<br/>Ratingen (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, JP, US.</p> <p>(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent<br/>(DE, ES, FR, IT).</p> <p><b>Veröffentlicht:</b><br/>— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu<br/>veröffentlichen nach Erhalt des Berichts</p> <p><i>Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen<br/>Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on<br/>Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe<br/>der PCT-Gazette verwiesen.</i></p> |
|---|--|

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING COATINGS, ADHESIVE LAYERS OR SEALING LAYERS FOR PRIMED OR UN-  
PRIMED SUBSTRATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BESCHICHTUNGEN, KLEBSCHICHTEN ODER DICHTUN-  
GEN FÜR GRUNDIERTE ODER UNGRUNDIERTE SUBSTRATE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing coatings, adhesive layers or sealing layers by (1) applying coating substances, adhesives or sealing materials, containing a component (A) that contains groups (a) of bonds that can be activated by actinic radiation, and photoinitiators (B), in the form of a water-free or solvent-free liquid or melt, of a powder, a powder slurry, a dispersion or a solution in at least one organic solvent or a dispersion or a solution in an aqueous medium to and/or in a primed or unprimed substrate, (2) drying the powder slurry layer or the layer consisting of a dispersion or a solution or allowing the layer of the melt to solidify or maintaining it in a molten state by heating, (3) partially melting the solid layers by heating, and (4) irradiating the liquid layers resulting from step (1) or the molten layers resulting from step (2) or (3) in the molten state, during solidification and/or after solidification by near infrared radiation and then completely curing them by UV radiation and/or electron radiation or completely curing them by exposing them at the same time to NIR radiation and UV radiation and/or electron radiation.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen, bei dem man (1) Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen, enthaltend einen Bestandteil (A), der Gruppen (a) mit mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen enthält, sowie Photoinitiatoren (B), in der Form einer wasserfreien und lösemittelfreien Flüssigkeit oder Schmelze, eines Pulvers, einer Pulverslurry, einer Dispersion oder einer Lösung in mindestens einem organischen Lösemittel oder einer Dispersion oder einer Lösung in einem wässrigen Medium auf und/oder in ein grundierte oder ungrundiertes Substrat appliziert, (2) die Pulverslurry-Schicht oder die Schicht aus einer Dispersion oder einer Lösung trocknet oder die Schicht der Schmelze erstarren läßt oder durch Erhitzen weiterhin in geschmolzenem Zustand hält, (3) die festen Schichten durch Erhitzen aufschmilzt und, (4) die im Verfahrensschritt (1) resultierenden flüssigen oder die im Verfahrensschritt (2) oder (3) resultierenden geschmolzenen Schichten im geschmolzenen Zustand, beim Erstarren und/oder nach dem Erstarren zunächst mit naher Infrarotstrahlung bestrahlt und anschließend mit UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung vollständig härtet oder gleichzeitig mit NIR-Strahlung und UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung vollständig härtet.



WO 01/64794 A2

## Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen für grundierte oder ungrundierte Substrate

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von  
5 Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen für grundierte oder ungrundierte  
Substrate aus radikalisch und/oder ionisch härtbaren Beschichtungsstoffen,  
Klebstoffen oder Dichtungsmassen durch Bestrahlung. Außerdem betrifft die  
vorliegende Erfindung die grundierten oder ungrundierten Substrate, die  
mindestens eine Beschichtung, eine Klebschicht und/oder eine Dichtung,  
10 hergestellt nach dem neuen Verfahren, aufweisen.

Radikalisch und/oder ionisch härtbare Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und  
Dichtungsmassen, insbesondere aber Beschichtungsstoffe, die mindestens einen  
Bestandteil (A) enthalten, der im statistischen Mittel mindestens eine Gruppe (a)  
15 mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung pro  
Molekül enthält, sowie die Bestandteile (A) als solche sind seit langem bekannt  
und werden in zahlreichen Patentschriften beschrieben. Beispielhaft wird auf die  
europäischen Patentanmeldungen EP 0 928 800 A 1, 0 636 669 A 1, 0 410 242 A  
1, 0 783 534 A 1, 0 650 978 A 1, 0 650 979 A 1, 0 650 985 A 1, 0 540 884 A 1, 0  
20 568 907 A 1, 0 054 505 A 1 oder 0 002 866 A 1, die deutschen  
Patentanmeldungen DE 197 09 467 A 1, 42 03 278 A 1, 33 16 593 A 1, 38 36 370  
A 1, 24 36 186 A 1 oder 20 03 579 B 1, die internationalen Patentanmeldungen  
WO 97/46549 oder 99/14254 oder die amerikanischen Patentschriften US  
5,824,373 A 1, 4,675,234 A 1, 4,634,602 A 1, 4,424,252 A 1, 4,208,313 A 1,  
25 4,163,810 A 1, 4,129,488 A1, 4,064,161 A 1 oder 3,974,303 A 1 verwiesen. Des  
weiteren sind Beschichtungsstoffe bekannt, die thermisch und mit aktinischer  
Strahlung vernetzt werden können (vgl. die europäische Patentanmeldung EP 0  
844 286 A 1), was von der Fachwelt auch als Dual Cure bezeichnet wird.

Die bekannten Beschichtungsstoffe können in der Form von wasserfreien und lösemittelfreien Flüssigkeiten und Schmelzen (sogenannte 100%-Systeme), von Pulvern, von Dispersionen von Pulvern in Wasser (sogenannte Pulverslurries) oder in Form von Dispersionen oder Lösungen in mindestens einem organischen  
5 Lösemittel vorliegen. Dies gilt auch für die bekannten Klebstoffe und Dichtungsmassen.

Unter aktinischer Strahlung wird hier und im folgenden elektromagnetische Strahlung wie sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung,  
10 insbesondere aber UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlung verstanden.

An und für sich zeichnen sich Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen, die mit UV-Strahlung härtbar sind, durch besondere Vorteile,  
15 wie eine kurze Taktzeit, einen geringen Energieverbrauch bei der Härtung und die Möglichkeit der Beschichtung, Verklebung und Abdichtung thermisch empfindlicher Substrate, aus. Indes weisen sie dabei noch immer ganz spezifische Nachteile auf.

20 So enthalten die bekannten radikalisch und/oder ionisch härtbaren Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen Photoinitiatoren, die beim Bestrahlen mit UV-Strahlung Radikale oder Kationen bilden, die die radikalische oder ionische Polymerisation oder Vernetzung des Bestandteils (A) initiieren (vgl. hierzu Römpp Chemie Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag,  
25 Stuttgart, New York, 1998, »Photoinitiatoren«, Seiten 444 bis 446). Nachteilig ist hierbei, daß die Photoinitiatoren Zerfallsprodukte liefern, die einen unangenehmen Geruch aufweisen und/oder gefärbt sind. Dies führt zu unerwünschten Emissionen und zur Vergilbung der Beschichtungen, Klebstoffe und Dichtungsmassen, was insbesondere bei dekorativen Beschichtungen oder  
30 verklebten Glasplatten nicht akzeptabel ist. Darüber hinaus sind die

Photoinitiatoren häufig teuer, weswegen ihre Verwendung wirtschaftlich von Nachteil sein kann. Die geschilderten nachteiligen Effekte können noch durch die Verwendung von aminischen Coinitiatoren verstärkt werden. Es wäre deshalb wünschenswert, den Anteil der Photoinitiatoren an den Beschichtungsstoffen abzusenken, ohne daß dies mit einer Verschlechterung der Vernetzungseigenschaften einhergeht.

Die Photopolymerisation kann des weiteren durch Luftsauerstoff inhibiert werden weswegen entweder unter Luftausschluß gearbeitet werden muß, oder aber die Inhibierung muß durch eine sehr hohe Initiatorkonzentration oder durch sogenannte Coinitiatoren kompensiert werden. Trotzdem lassen sich häufig nicht die erforderlichen Oberflächeneigenschaften realisieren.

Die bekannten mit UV-Strahlung härtbaren pulverförmigen Beschichtungsstoffe weisen den Nachteil auf, daß sie auf temperaturempfindlichen Substraten vor der eigentlichen Härtung nicht vollständig aufgeschmolzen werden können, weil ansonsten das Substrat geschädigt wird. Deshalb resultieren in vielen Fällen Beschichtungen mit mehr oder weniger strukturierter Oberfläche, die aber bei besonders anspruchsvollen Verwendungszwecken, wie etwa die Automobilserienlackierung, nicht akzeptabel ist.

Es besteht daher ein Bedarf nach einem Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen aus radikalisch und/oder ionisch härtbaren Beschichtungsstoffen, Klebstoffen oder Dichtungsmassen der vorstehend beschriebenen Art, das die geschilderten Nachteile der Härtung mit aktinischer Strahlung nicht mehr länger aufweisen soll, sehr wohl aber ihre geschilderten Vorteile.

Aus den japanischen Patentanmeldungen JP 08 188 632 A 1, 07 228 789 A 1, 09 302 262 A 1, 01 064 761 A 1, 09 052 068 A 1 oder 08 206 584 A 1 oder den

europäischen Patentanmeldungen EP 0 774 492 A 1 oder 0 889 363 A 1 sind radikalisch und/oder ionisch härtbare Beschichtungsstoffe bekannt, die Bestandteile mit photopolymerisierbaren olefinisch ungesättigten Bindungen enthalten. Diese Beschichtungsstoffe können mit naher Infrarotstrahlung (NIR-Strahlung) gehärtet werden. Voraussetzung hierfür ist aber die Verwendung von Farbstoffen, die NIR-Strahlung absorbieren und so als Initiatoren der Photopolymerisation wirken. Diese führen aber zur ähnlichen Problemen, wie sie bei konventionellen Photoinitiatoren auftreten. Diese wiegen besonders schwer bei dekorativen Beschichtungen oder Klarlackierungen oder bei Klebschichten zwischen Glasplatten. Daher liegt der Hauptverwendungszweck, beispielsweise der aus der europäischen Patentschrift EP 0 889 363 A 1 bekannten Zusammensetzungen, auf dem Gebiet der bildmäßigen Belichtung zur Herstellung von Photoresists, Druckplatten oder holographischen Filmen, bei denen ein gewisser Gehalt an Farbstoffen nicht störend wirkt, sondern im Gegenteil den Bildkontrast noch verstärkt.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 99/47276 ist ein Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung auf Holz bekannt, bei dem ein thermoreaktiver Pulverlack auf die Holzoberfläche appliziert wird und mit NIR-Strahlung aufgeschmolzen und vorgeliert oder partiell gehärtet wird. Anschließend wird eine zweite Schicht des Pulverlacks aufgetragen, wonach man die noch nicht vollständig ausgehärteten Schichten mit NIR-Strahlung vollständig vernetzt. Die Verwendung von UV-Strahlung wird hierbei als ungeeignet angesehen.

Aus der deutschen Patentanmeldung DE 197 36 462 A 1 werden Vorrichtungen und Verfahren zur Warmverformung von Thermoplasten mit NIR-Strahlung beschrieben. Auf die Härtung radikalisch und/oder ionisch härtbarer Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen wird hierin nicht eingegangen.

Aus der deutschen Patentanmeldung DE 197 35 070 A 1 sind Vorrichtungen zur Herstellung blattartiger Druckerzeugnisse bekannt, bei dem die Druckerzeugnisse thermisch mit NIR-Strahlung getrocknet werden. Die kombinierte Anwendung von NIR-Strahlung und UV-Strahlung wird hierin nicht erwähnt.

5

In den nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldungen der Firma BASF Aktiengesellschaft mit dem Titel „Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen für grundierte oder ungrundierte Substrate“ und dem internen Aktenzeichen O.Z. 0050/51087 oder der Firma BASF Coatings AG  
10 mit dem Titel „Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen für grundierte oder ungrundierte Substrate“ mit dem internen Aktenzeichen PAT 99 231 ist ein Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen für grundierte oder ungrundierte Substrat beschrieben, bei dem man

15

(1) mindestens einen radikalisch und/oder ionisch härtbaren Beschichtungsstoff und/oder Klebstoff und/oder mindestens eine radikalisch und/oder ionisch härtbare Dichtungsmasse, enthaltend mindestens einen Bestandteil (A), der im statistischen Mittel mindestens  
20 eine Gruppe (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung pro Molekül, in der Form

- (1.1) einer wasserfreien und lösemittelfreien Flüssigkeit oder Schmelze,
- (1.2) eines Pulvers,
- 25 (1.3) einer Pulverslurry,
- (1.4) einer Dispersion oder einer Lösung in mindestens einem organischen Lösemittel oder
- (1.5) einer Dispersion oder einer Lösung in einem wäßrigen Medium

30

auf und/oder in das grundierte oder ungrundierte Substrat appliziert,

- (2) die resultierende Pulverslurry-Schicht (1.3) oder die resultierende Schicht aus einer Dispersion oder einer Lösung (1.4) oder (1.5) trocknet oder die resultierende Schicht der Schmelze (1.1) erstarren läßt oder durch Erhitzen  
5 weiterhin in geschmolzenem Zustand hält,
- (3) die resultierende feste Schicht (1.2), (1.3), (1.4) oder (1.5) durch Erhitzen aufschmilzt und
- 10 (4) die im Verfahrensschritt (1) resultierende flüssige oder die im Verfahrensschritt (2) oder (3) resultierende geschmolzene Schicht
- (4.1) im flüssigen oder geschmolzenen Zustand,
- (4.2) beim Erstarren und/oder
- 15 (4.3) nach dem Erstarren

mit naher Infrarotstrahlung (NIR-Strahlung) härtet.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, den vorstehend beschriebenen Bedarf  
20 zu decken und ein neues Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen aus an sich bekannten radikalisch und/oder ionisch härtbaren Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen zu finden, das die Nachteile des Standes der Technik, wie die auf die Verwendung vergleichsweise großer Mengen an Photoinitiatoren zurückgehende  
25 Geruchsbelästigung und Vergilbung, nicht mehr länger aufweist und ohne Farbstoffe, die NIR-Strahlung absorbieren, auskommt. Dabei soll das neue Verfahren die besonderen Vorteile der bekannten mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffe, Klebstoffen und Dichtungsmassen, wie eine kurze Taktzeit, ein geringer Energieverbrauch bei der Härtung und die Möglichkeit der  
30 Beschichtung, Verklebung und Abdichtung thermisch empfindlicher Substrate,

weiterhin aufweisen. Nicht zuletzt soll das neue Verfahren die Herstellung von glatten, strukturlosen Beschichtungen auch aus mit aktinischer Strahlung härtbaren Pulverlacken gestatten.

5 Demgemäß wurde das neue Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen für grundierte oder ungrundierte Substrate gefunden, bei dem man

10 (1) mindestens einen radikalisch und/oder ionisch härtbaren Beschichtungsstoff und/oder Klebstoff und/oder mindestens eine radikalisch und/oder ionisch härtbare Dichtungsmasse, enthaltend

15 (A) mindestens einen Bestandteil, der im statistischen Mittel mindestens eine Gruppe (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung pro Molekül, und

(B) mindestens einen Photoinitiator,

in der Form

20

(1.1) einer wasserfreien und lösemittelfreien Flüssigkeit oder Schmelze,

(1.2) eines Pulvers,

(1.3) einer Pulverslurry,

25 (1.4) einer Dispersion oder einer Lösung in mindestens einem organischen Lösemittel oder

(1.5) einer Dispersion oder einer Lösung in einem wäßrigen Medium

auf und/oder in das grundierte oder ungrundierte Substrat appliziert,



- (2) die resultierende Pulverslurry-Schicht (1.3) oder die resultierende Schicht aus einer Dispersion oder einer Lösung (1.4) oder (1.5) trocknet oder die resultierende Schicht der Schmelze (1.1) erstarren läßt oder durch Erhitzen weiterhin in geschmolzenem Zustand hält,

5

- (3) die resultierende feste Schicht (1.2), (1.3), (1.4) oder (1.5) durch Erhitzen aufschmilzt und

10

- (4) die im Verfahrensschritt (1) resultierende flüssige oder die im Verfahrensschritt (2) oder (3) resultierende geschmolzene Schicht

- (4.1) im flüssigen oder geschmolzenen Zustand,  
(4.2) beim Erstarren und/oder  
(4.3) nach dem Erstarren

15

zunächst mit naher Infrarotstrahlung (NIR-Strahlung) bestrahlt und anschließend mit UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung vollständig härtet oder gleichzeitig mit NIR-Strahlung und UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung vollständig härtet.

20

Im folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen für grundierete oder ungrundierete Substrate als „erfindungsgemäßes Verfahren“ bezeichnet.

- 25 Weitere erfindungsgemäße Gegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die Lösung der Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegt, mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst  
30 werden konnte. Insbesondere überraschte, daß mit Hilfe des erfindungsgemäßen

Verfahrens an sich bekannte Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen radikalisch und/oder ionisch vernetzt werden können, ohne daß NIR-Strahlung absorbierende Farbstoffe oder die üblicherweise verwendeten Mengen an Photoinitiatoren zugegen sind. Noch mehr überraschte die  
5 außerordentlich breite Verwendbarkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens, insbesondere auf dem Gebiet der Beschichtung von grundierten und ungrundierten Substraten. Darüber hinaus war es überraschend, daß sich mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens Beschichtungen mit glatter und strukturloser Oberfläche auch aus pulverförmigen Beschichtungsstoffen herstellen ließen.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren dient der Beschichtungen, dem Verkleben und/oder dem Abdichten von grundierten oder ungrundierten Substraten.

Als Substrate kommen alle Oberflächen von Gegenständen in Betracht, die einer  
15 Härtung der hierauf befindlichen Schichten aus Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und/oder Dichtungsmassen unter der kombinierten Anwendung von aktinischer Strahlung und NIR-Strahlung zugänglich sind, das sind z. B. Gegenstände aus Metallen, Kunststoffen, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunden, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle oder mineral- und harzgebundene  
20 Baustoffen, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel. Demnach ist das erfindungsgemäße Verfahren für die Beschichtung, das Verkleben oder das Abdichten von Bauwerken, Türen, Fenstern, Kraftfahrzeugkarosserien, Möbeln und Bauteilen für den privaten oder industriellen Gebrauch, wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall, Radkappen, Felgen, Coils, Container und  
25 elektrotechnische Bauteile, wie Wicklungen von elektrischen Motoren, in hohem Maße geeignet.

Die hierbei angewandten metallischen Substrate können eine Grundierung, insbesondere eine kathodisch (KTL) oder anodische (ATL) abgeschiedene und  
30 thermisch gehärtete Elektrotauchlackierung (ETL) aufweisen. Gegebenenfalls

kann die Elektrotauchlackierung noch mit einer Steinschlagschutzgrundierung oder einem Füller beschichtet sein.

Das erfindungsgemäßer Verfahren dient insbesondere auch der Beschichtung,  
5 dem Verkleben oder dem Abdichten grundierter oder nicht grundierter Kunst-  
stoffe wie z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN,  
PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR,  
PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP  
10 (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1). Die Kunststoffe können  
selbstverständlich auch Polymerblends, modifizierte Kunststoffe oder faserver-  
stärkte Kunststoffe sein. Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren  
Kunststoffoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise  
einer Vorbehandlung mit einem Plasma oder mit Beflammen unterzogen und/oder  
mit einer Hydrogrundierung aus einem Hydroprimer beschichtet werden.

15

Im Verfahrensschritt (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird mindestens ein  
Beschichtungsstoff, ein Klebstoffe und/oder eine Dichtungsmasse auf und/oder in  
das vorstehend beschriebene Substrat appliziert.

20 Die Applikation kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B.  
Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Tränken, Träufeln oder Walzen  
erfolgen. Dabei kann das zu beschichtende, zu verklebende oder abzudichtende  
Substrat als solches ruhen, wobei die Applikationseinrichtung oder -anlage  
bewegt wird. Indes kann auch das zu beschichtende, zu verklebende oder  
25 abzudichtende Substrat, insbesondere ein Coil, bewegt werden, wobei die  
Applikationsanlage relativ zum Substrat ruht oder in geeigneter Weise bewegt  
wird.

Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel  
30 Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag

(ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air – Heißspritzen. Die Applikation kann bei Temperaturen von max. 70 bis 80 °C durchgeführt werden, so daß geeignete Applikationsviskositäten erreicht werden, ohne daß bei der kurzzeitig einwirkenden thermischen Belastung eine  
5 Veränderung oder Schädigungen des Beschichtungsstoffs, des Klebstoffs oder der Dichtungsmasse und des gegebenenfalls wiederaufzubereitenden Overspray eintreten. So kann das Heißspritzen so ausgestaltet sein, daß der Beschichtungsstoff, der Klebstoff oder die Dichtungsmasse nur sehr kurz in der oder kurz vor der Spritzdüse erhitzt werden.

10

Die für die Applikation verwendete Spritzkabine kann beispielsweise mit einem gegebenenfalls temperierbaren Umlauf betrieben werden, der mit einem geeigneten Absorptionsmedium für den Overspray, z. B. dem erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsstoff selbst, betrieben wird.

15

Der Beschichtungsstoff, der Klebstoff und die Dichtungsmasse können dabei in der Form einer wasserfreien und lösemittelfreien Flüssigkeit oder Schmelze (1.1) vorliegen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer Flüssigkeit ein  
20 Stoff verstanden, der bei Raumtemperatur flüssig ist. Demgegenüber wird unter einer Schmelze ein Stoff verstanden, der bei Raumtemperatur fest ist und der sich erst oberhalb der Raumtemperatur verflüssigt. Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen (1.1) dieser Art werden von der Fachwelt auch als 100%-Systeme bezeichnet.

25 Der Beschichtungsstoff, der Klebstoff und die Dichtungsmasse können außerdem in der Form eines Pulvers (1.2) vorliegen. Beschichtungsstoffe (1.2) dieser Art werden von der Fachwelt bekanntermaßen als Pulverlacke bezeichnet.

Die pulverförmigen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen  
30 können indes auch in einem wäßrigem Medium (1.3) dispergiert vorliegen. Bei

- dem wäßrigen Medium kann es sich um Wasser oder um Wasser, worin niedermolekulare, oligomere und/oder polymere, gasförmige, flüssige und/oder feste, anorganische und/oder organische Stoffe, wie beispielsweise die nachstehend beschriebenen Zusatzstoffe (C), gelöst oder dispergiert sind, handeln.
- 5 Wesentlich ist hierbei, daß diese Stoffe lediglich in einer Menge vorliegen, die wäßrige Natur des wäßrigen Mediums nicht zerstört. Beschichtungsstoffe (1.3) dieser Art werden von der Fachwelt bekanntermaßen als Pulverslurries bezeichnet.
- 10 Des weiteren können die Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen in der Form einer Dispersion oder einer Lösung in mindestens einem organischen Lösemittel (1.5) vorliegen. Beschichtungsstoffe (1.5) dieser Art werden von der Fachwelt bekanntermaßen als konventionelle Beschichtungsstoffe bezeichnet.
- 15 Nicht zuletzt können die Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen in der Form einer Dispersion oder einer Lösung in mindestens einem wäßrigen Medium vorliegen. Beschichtungsstoffe dieser Art werden von der Fachwelt bekanntermaßen als wäßrige Beschichtungsstoffe bezeichnet.
- 20 Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im Verfahrensschritt (2) die resultierende Pulverslurry-Schicht (1.3) oder die resultierende Schicht aus einer Dispersion oder einer Lösung (1.4) oder (1.5) getrocknet.
- Werden Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen (1.1) in Form
- 25 einer Schmelze verwendet, läßt man die resultierende Schicht (1.1) erstarren oder hält sie durch Erhitzen weiterhin in geschmolzenem Zustand. Hierbei kann die Schicht (1.1) in üblicher und bekannter Weise mit heißer Luft, beispielsweise in Umluftöfen, oder mit konventionellen Infrarotlampen erhitzt werden. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil auch in diesem Verfahrensschritt (2) NIR-
- 30 Strahlung zu verwenden.

Werden Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen (1.2), (1.3), (1.4) oder (1.5) verwendet, werden in dem Verfahrensschritt (3) die in dem Verfahrensschritt (2) resultierende feste Schicht (1.2), (1.3), (1.4) oder (1.5) durch  
5 Erhitzen aufgeschmolzen. Auch hierbei kann die Schicht (1.2), (1.3), (1.4) oder (1.5) in üblicher und bekannter Weise mit heißer Luft, beispielsweise in Umluftöfen, oder mit konventionellen Infrarotlampen erhitzt werden. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil auch in diesem Verfahrensschritt (3) NIR-Strahlung zu verwenden.

10

Im erfindungsgemäßen Verfahrensschritt (4) wird die im Verfahrensschritt (1) resultierende flüssige Schicht (1.1) oder die im Verfahrensschritt (2) oder (3) resultierende geschmolzene Schicht (1.2), (1.3), (1.4) oder (1.5) in geschmolzenem Zustand, beim Erstarren und/oder nach dem Erstarren zunächst  
15 mit naher Infrarotstrahlung (NIR-Strahlung) bestrahlt. Hierbei kann bereits eine partielle oder vollständige Vernetzung der nachstehend beschriebenen, für die thermische Vernetzung geeigneten, komplementären reaktiven funktionellen Gruppen eintreten, sofern diese in den erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen vorliegen. Außerdem  
20 kann eine Vernetzung der erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen über die nachstehend beschriebenen, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen eintreten. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn keine oder nur eine partielle, bevorzugt eine partielle, Vernetzung eintritt.

25

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, NIR-Strahlung einer Wellenlänge zu verwenden, für die die festen Schichten (1.2), (1.3), (1.4) und (1.5), die Flüssigkeiten und Schmelzen (1.1) sowie die im Verfahrensschritt (4) resultierenden Schmelzen teilweise durchlässig sind. Besondere Vorteile  
30 resultieren, wenn die eingestrahlte NIR-Strahlung zu 20 bis 80%, insbesondere zu

40 bis 70%, absorbiert wird. Dies wird vorzugsweise durch NIR-Strahlung einer Wellenlänge von 600 bis 1.400 nm, insbesondere 750 bis 1.100 nm, erzielt, weswegen diese ganz besonders bevorzugt für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet wird.

5

Erfindungsgemäß werden die mit NIR-Strahlung bestrahlten Schichten anschließend mit UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung vollständig gehärtet, wodurch die erfindungsgemäßen Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen resultieren.

10

In einer weiteren Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die vorstehend beschriebenen Schichten gleichzeitig mit NIR-Strahlung und mit UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung vollständig gehärtet.

15 In den meisten Fällen ist die erste Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens von Vorteil und wird deshalb bevorzugt angewandt.

Methodisch und apparativ gesehen weist die Bestrahlung mit NIR-Strahlung im Verfahrensschritt (4) keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe  
20 kommerziell erhältlicher Strahler, die einen hohen Anteil ihrer Strahlung im nahen Infrarot emittieren. Beispiele geeigneter Strahler sind Halogenstrahler mit hoher Glühwendeltemperatur wie sie beispielsweise von der Firma Ushio Inc., Tokio, Japan, oder der Firma IndustrieService, Deutschland, vertrieben werden.

25 Vorteilhafterweise kann hierbei die NIR-Strahlung durch optische Einrichtungen so gelenkt und fokussiert werden, daß eine Temperaturverteilung erreicht wird, die der Schmelz- und Härtecharakteristik der Beschichtungsmassen, Klebstoffe und Dichtungsmassen angepaßt ist. Außerdem kann die auf die applizierten Beschichtungsmassen, Klebstoffe und Dichtungsmassen einwirkende  
30 Strahlungsenergie und/oder die Wellenlänge der NIR-Strahlung durch elektrische

Regelung der Strahler und/oder durch optische Filtereinrichtungen genau eingestellt werden. Ergänzend wird auf die deutsche Patentschrift DE 197 36 462 A 1, Spalte 1, Zeile 52, bis Spalte 2, Zeile 33, verwiesen.

- 5 Der Fachmann kann daher die für den jeweiligen Fall vorteilhaften Parameter aufgrund seines Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher orientierender Vorversuche leicht ermitteln.

- Desgleichen weist die Bestrahlung mit UV-Strahlung und/oder  
10 Elektronenstrahlung (aktinische Strahlung) keine methodischen und apparativen Besonderheiten auf, sondern es werden die üblichen und bekannten Vorrichtungen und Strahlendosen angewandt.

- Vorzugsweise wird bei der Härtung mit aktinischer Strahlung eine Dosis von  
15 1.000 bis 2.000, bevorzugt 1.100 bis 1.900, besonders bevorzugt 1.200 bis 1.800, ganz besonders bevorzugt 1.300 bis 1.700 und insbesondere 1.400 bis 1.600 mJ/cm<sup>2</sup> angewandt. Gegebenenfalls kann diese Härtung mit aktinischer Strahlung von anderen Strahlenquellen ergänzt werden. Im Falle von Elektronenstrahlen wird vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre gearbeitet. Dies kann beispielsweise  
20 durch Zuführen von Kohlendioxid und/oder Stickstoff direkt an die Oberfläche der betreffenden zu härtenden Schicht gewährleistet werden. Auch im Falle der Härtung mit UV-Strahlung kann, um die Bildung von Ozon zu vermeiden, unter Inertgas gearbeitet werden.

- 25 Für die Härtung mit aktinischer Strahlung werden die üblichen und bekannten Strahlenquellen und optischen Hilfsmaßnahmen angewandt. Beispiele geeigneter Strahlenquellen sind Blitzlampen der Firma VISIT, Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampflampen, welche gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen, oder Elektronenstrahlquellen. Deren  
30 Anordnung ist im Prinzip bekannt und kann den Gegebenheiten des Werkstücks



und der Verfahrensparameter angepaßt werden. Bei kompliziert geformten Werkstücken, wie sie für Automobilkarosserien vorgesehen sind, können die nicht direkter Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche) wie Hohlräume, Falzen und anderen konstruktionsbedingte Hinterschneidungen mit Punkt-,  
5 Kleinflächen- oder Rundumstrahlern, verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten, (partiell) ausgehärtet werden.

Die Anlagen und Bedingungen dieser Härtungsmethoden werden beispielsweise  
10 in R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks. Coatings and Paints, SITA Technology. Academic Press, London, United Kindom 1984, beschrieben.

Hierbei kann die Aushärtung stufenweise erfolgen, d. h. durch mehrfache  
15 Belichtung oder Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Dies kann auch alternierend erfolgen, d. h., daß abwechselnd mit UV-Strahlung und Elektronenstrahlung gehärtet wird.

Die resultierenden erfindungsgemäßen Beschichtungen, Klebstoffe und  
20 Dichtungen können noch mit NIR-Strahlung und/oder Hitze nachbehandelt werden.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren anzuwendenden Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen enthalten mindestens einen Bestandteil (A), der  
25 im statistischen Mittel mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, Gruppe(n) (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung(en) pro Molekül aufweist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer mit aktinischer Strahlung  
30 aktivierbaren Bindung eine Bindung verstanden, die bei Bestrahlen mit

aktinischer Strahlung reaktiv wird und mit anderen aktivierten Bindungen ihrer Art Polymerisationsreaktionen und/oder Vernetzungsreaktionen eingeht, die nach radikalischen und/oder ionischen Mechanismen ablaufen. Beispiele geeigneter Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-  
5 Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor-oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen. Darüber hinaus sind Bindungen geeignet, die Photoreaktionen eingehen können, die nach wasserstoffabstrahierenden Mechanismen ablaufen, wie etwa Reaktionen vom Typ Norrish-B. Von den genannten Bindungen sind die Kohlenstoff-  
10 Kohlenstoff-Doppelbindungen besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet. Der Kürze halber werden sie im folgenden als „Doppelbindungen“ bezeichnet.

Demnach enthält die erfindungsgemäß bevorzugte Gruppe (a) eine  
15 Doppelbindung oder zwei, drei oder vier Doppelbindungen. Werden mehr als eine Doppelbindung verwendet, können die Doppelbindungen konjugiert sein. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, wenn die Doppelbindungen isoliert, insbesondere jede für sich endständig, in der Gruppe (a) vorliegen. Erfindungsgemäß ist es von besonderem Vorteil zwei, insbesondere eine,  
20 Doppelbindung zu verwenden.

Desweiteren enthält der Bestandteil (A) im statistischen Mittel mindestens eine Gruppe (a). Dies bedeutet, daß die Funktionalität des Bestandteil (A) ganzzahlig, d.h., beispielsweise gleich eins, zwei, drei, vier, fünf oder mehr ist, oder nicht  
25 ganzzahlig, d.h., beispielsweise gleich 1,1 bis 10,5 oder mehr ist. Welche Funktionalität man wählt, richtet sich einerseits nach den stöchiometrischen Verhältnissen der Ausgangsprodukte der Bestandteile (A), die sich andererseits wieder nach deren Anwendungszwecken richten.

Werden im statistischen Mittel mehr als eine Gruppe (a) pro Molekül angewandt, sind die mindestens zwei Gruppen (a) strukturell voneinander verschieden oder von gleicher Struktur.

- 5 Sind sie strukturell voneinander verschieden, bedeutet dies im Rahmen der vorliegenden Erfindung, daß zwei, drei, vier oder mehr, insbesondere aber zwei, Gruppen (a) verwendet werden, die sich von zwei, drei, vier oder mehr, insbesondere aber zwei, Monomerklassen ableiten.
- 10 Beispiele geeigneter Gruppen (a) sind (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder
- 15 Butenylestergruppen, insbesondere aber Acrylatgruppen.

- Vorzugsweise ist der Bestandteil (A) ein Feststoff, weil hierdurch Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen (1.1) oder (1.3) resultieren, die besonders gut für das erfindungsgemäßen Verfahren sind. Der Feststoff kann
- 20 amorph, teilkristallin oder kristallin sein. Welche Variante für das erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls.

- Weitere besondere Vorteile resultieren, wenn der lösemittelfreie oder wasserfreie
- 25 Bestandteil (A) ein Schmelzintervall oder einen Schmelzpunkt im Temperaturbereich von 40 bis 130°C aufweist. Erfindungsgemäß ist es des weiteren von Vorteil, wenn der lösemittelfreie oder wasserfreie Bestandteil (A) bei 130°C eine Schmelzeviskosität von 50 bis 20.000 mPas aufweist.

Vorzugsweise sind die Gruppen (a) über Urethan-, Harnstoff-, Allophanat-, Ester-, Ether- und/oder Amidgruppen an die Grundstruktur des Bestandteil (A) gebunden. Besonders bevorzugt sind Urethangruppen. Hierfür kommen die folgenden beiden verknüpfenden Strukturen I und II in Betracht:

5

**Grundstruktur-NH-C(O)-O-Gruppe (a) (I) und**

**Grundstruktur-O-(O)C-NH-Gruppe (a) (II).**

- 10 In dem Bestandteil (A) können die beiden verknüpfenden Strukturen I und II nebeneinander oder nur eine von ihnen vorliegen. Im allgemeinen ist die Struktur I wegen der größeren Anzahl der zur Verfügung stehenden Ausgangsprodukte und deren vergleichsweise einfacheren Herstellbarkeit von Vorteil und wird deshalb erfindungsgemäß bevorzugt angewandt.

15

- Die Gruppen (a) sind an die Grundstruktur endständig und/oder lateral gebunden. Welche Art der Anbindung gewählt wird, richtet sich insbesondere danach, ob die funktionellen Gruppen in der Grundstruktur, mit denen die Ausgangsprodukte der Gruppen (a) zu reagieren vermögen, endständig oder lateral vorliegen. Häufig
- 20 haben endständige Gruppen (a) wegen fehlender sterischer Abschirmung eine höhere Reaktivität als laterale Gruppen (a) und werden deshalb bevorzugt verwendet. Andererseits aber kann die Reaktivität des erfindungsgemäßen Feststoffs über das Verhältnis von endständigen und lateralen Gruppen (a) gezielt gesteuert werden, was ein weiterer besonderer Vorteil des erfindungsgemäß zu
- 25 verwendenden Feststoffs ist.

- Die Grundstruktur des Bestandteils (A) ist niedermolekular, oligomer und/oder polymer. D.h., der Bestandteil (A) ist eine niedermolekulare Verbindung, ein Oligomer oder ein Polymer. Oder aber der Bestandteil (A) weist niedermolekulare
- 30 und oligomere, niedermolekulare und polymere, oligomere und polymere oder

niedermolekulare, oligomere und polymere Grundstrukturen auf. Anders gesagt, er ist ein Gemisch von niedermolekularen Verbindungen und Oligomeren, niedermolekularen Verbindungen und Polymeren, Oligomeren und Polymeren oder niedermolekularen Verbindungen, Oligomeren und Polymeren.

5

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Oligomeren Harze verstanden, die mindestens 2 bis 15 wiederkehrende Monomereinheiten in ihrem Molekül enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Polymeren Harze verstanden, die mindestens 10 wiederkehrende  
10 Monomereinheiten in ihrem Molekül enthalten. Ergänzend wird zu diesen Begriffen auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 425: »Oligomere«, verwiesen.

Die niedermolekulare, oligomere oder polymere Grundstruktur enthält  
15 aromatische, cycloaliphatische und/oder aliphatische Strukturen bzw. Bausteine oder besteht aus diesen. Vorzugsweise enthält sie cycloaliphatische und/oder aliphatische Strukturen, insbesondere cycloaliphatische und aliphatische Strukturen, oder sie besteht aus diesen.

20 Beispiele geeigneter aromatischer Strukturen sind aromatische und heteroaromatische Ringe, insbesondere Benzolringe.

Beispiele cycloaliphatischer Strukturen sind Cyclobutan-, Cyclopentan-, Cyclohexan-, Cycloheptan-, Norbornan-, Camphan-, Cyclooctan- oder  
25 Tricyclodecanringe, insbesondere Cyclohexanringe.

Beispiele aliphatischer Strukturen sind lineare oder verzweigte Alkylketten mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Ketten, wie sie bei der (Co)Polymerisation olefinisch ungesättigter Monomere resultieren.

30

Die Grundstruktur, insbesondere die oligomere und/oder polymere Grundstruktur, kann außerdem olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten.

Die Grundstruktur, insbesondere die oligomere und/oder polymere Grundstruktur,  
5 ist von linearer, verzweigter, hyperverzweigter oder dendrimerer Struktur.

Sie kann mehrbindige, insbesondere zweibindige, funktionelle Gruppen (b) enthalten, durch die die vorstehend beschriebenen Strukturen bzw. Bausteine miteinander zu der Grundstruktur verknüpft werden. Diese werden im  
10 allgemeinen so ausgewählt, daß sie die durch die NIR-Strahlung ausgelösten Reaktionen nicht stören oder gar völlig verhindern. Beispiele geeigneter funktioneller Gruppen sind Ether-, Thioether-, Carbonsäureester-, Thiocarbonsäureester-, Carbonat-, Thiocarbonat-, Phosphorsäureester-, Thiophosphorsäureester-, Phosphonsäureester-, Thiophosphonsäureester-,  
15 Phosphit-, Thiophosphit-, Sulfonsäureester-, Amid-, Amin-, Thioamid-, Phosphorsäureamid-, Thiophosphorsäureamid-, Phosphonsäureamid-, Thiophosphonsäureamid-, Sulfonsäureamid-, Imid-, Urethan-, Hydrazid-, Harnstoff-, Thioharnstoff-, Carbonyl-, Thiocarbonyl-, Sulfon-, Sulfoxid- oder Siloxangruppen. Von diesen Gruppen sind die Ether-, Carbonsäureester-,  
20 Carbonat-, Carbonsäureamid-, Harnstoff-, Urethan-, Imid- und Carbonatgruppen, insbesondere die Carbonsäureester- und die Urethangruppen, von Vorteil und werden deshalb bevorzugt verwendet.

Vorteilhafte oligomere und polymere Grundstrukturen leiten sich somit ab von  
25 statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebauten linearen, verzweigten, hyperverzweigten, dendrimeren und/oder kammartig aufgebauten (Co)Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren, Polyadditionsharzen und/oder Polykondensationsharzen. Zu diesen Begriffen wird ergänzend auf Römpff Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag,  
30 Stuttgart, New York, 1998, Seite 457: »Polyaddition« und »Polyadditionsharze

(Polyaddukte)«, sowie Seiten 463 und 464: »Polykondensate«, »Polykondensation« und »Polykondensationsharze«, verwiesen.

Beispiele gut geeigneter (Co)Polymerisate sind Poly(meth)acrylate und partiell  
5 verseifte Polyvinylester.

Beispiele gut geeigneter Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze sind Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polyester-Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Polyester-Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte,  
10 Polyharnstoffe, Polyamide oder Polyimide. Von diesen sind die Polyester, Polyester-Polyether, Polyurethane und Polyester-Polyurethane besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet.

15 Die Grundstruktur kann laterale reaktive funktionelle Gruppen (c) tragen, die mit reaktiven funktionellen Gruppen (c) der eigenen Art oder mit anderen, komplementären, funktionellen Gruppen (d) thermisch initiierte Vernetzungsreaktionen eingehen können. Hierbei können die komplementären funktionellen Gruppen (c) und (d) in ein und derselben Grundstruktur vorliegen,  
20 was bei sogenannten selbstvernetzenden Systemen der Fall ist. Die funktionellen Gruppen (d) können indes auch in einem weiteren, stofflich von dem erfindungsgemäßen Feststoff verschiedenen Bestandteil, beispielsweise einem Vernetzungsmittel (C), vorliegen, was bei sogenannten fremdvernetzenden Systemen der Fall ist. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und  
25 Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 274 bis 276: »Härtung«, verwiesen. Reaktive funktionelle Gruppen (c) und (d) werden insbesondere dann verwendet, wenn der Bestandteil (A) auch thermisch härtbar sein soll (Dual Cure). Sie werden so ausgewählt, daß sie die durch die NIR-Strahlung sowie die aktinische Strahlung ausgelöste Polymerisation oder  
30 Vernetzungsreaktion der Doppelbindungen der Gruppen (a) nicht stören oder gar

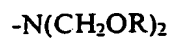
völlig verhindern. Indes können reaktive funktionelle Gruppen (d) und (e), die an olefinisch ungesättigte Doppelbindungen addieren, in untergeordneten, d. h. in nicht störenden, Mengen mit verwendet werden.

- 5 Beispiele geeigneter komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen (c) und (d) gehen aus der nachfolgenden Übersicht hervor.

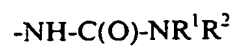
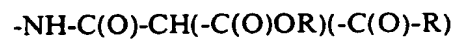
**Übersicht: Komplementäre reaktive funktionelle Gruppen (b) und (c)**

10	(c)	und	(d)
		oder	
	(d)	und	(c)
	-SH		-C(O)-OH
15	-NH <sub>2</sub>		-C(O)-O-C(O)-
	-OH		-NCO
	-O-(CO)-NH-(CO)-NH <sub>2</sub>		-NH-C(O)-OR
20	-O-(CO)-NH <sub>2</sub>		-CH <sub>2</sub> -OH
			-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>
25			-NH-CH <sub>2</sub> OH
			-NH-CH <sub>2</sub> OR
			-N(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>

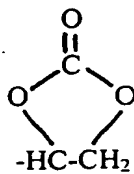




5

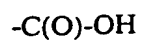


10

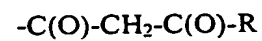
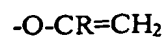
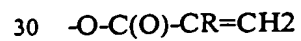
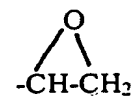


15

20



25



In der Übersicht steht die Variable R für einen acyclischen oder cyclischen  
5 aliphatischen, einen aromatischen und/oder einen aromatisch-aliphatischen  
(araliphatischen) Rest; die Variablen  $R^1$  und  $R^2$  stehen für gleiche oder  
verschiedene aliphatische Reste oder sind miteinander zu einem aliphatischen  
oder heteroaliphatischen Ring verknüpft.

- 10 Sofern die reaktiven komplementären Gruppen (c) und/oder (d) mit verwendet  
werden, sind sie in dem Bestandteil (A) vorzugsweise in einer Menge,  
entsprechend im statistischen Mittel 1 bis 4 Gruppen pro Molekül, enthalten.

Die Grundstruktur kann des weiteren chemisch gebundene Stabilisatoren (e)  
15 enthalten. Sofern sie mit verwendet werden, sind sie in dem Bestandteil (A) in  
einer Menge von 0,01 bis 1,0 Mol-%, vorzugsweise 0,02 bis 0,9 Mol-%,  
bevorzugt 0,03 bis 0,85 Mol-%, besonders bevorzugt 0,04 bis 0,8 Mol-%, ganz  
besonders bevorzugt 0,05 bis 0,75 Mol-% und insbesondere 0,06 bis 0,7 Mol-%,  
jeweils bezogenen auf die in dem Bestandteil (A) vorhandenen  
20 Doppelbindungen, enthalten.

Bei dem chemisch gebundenen Stabilisator (e) handelt es sich um Verbindungen,  
die sterische gehinderte Nitroxylradikale ( $>N-O\bullet$ ) sind oder liefern, die im  
modifizierten Denisov-Zyklus freie Radikale abfangen.

25

Beispiele geeigneter chemisch gebundener Stabilisatoren (e) sind HALS-  
Verbindungen, vorzugsweise 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinderivate, insbesondere  
2,2,6,6-Tetramethylpiperidinderivate, deren Stickstoffatom mit einem  
Sauerstoffatom, einer Alkylgruppe, Alkylcarbonylgruppe oder Alkylethergruppe  
30 substituiert ist. Ergänzend wird auf das Lehrbuch »Lackadditive« von Johan

Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 293 bis 295, verwiesen.

Beispiele geeigneter Ausgangsprodukte (e) für die Einführung der chemisch gebundenen Stabilisatoren (f) sind HALS-Verbindungen, vorzugsweise 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinderivate, insbesondere 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinderivate, deren Stickstoffatom mit einem Sauerstoffatom, einer Alkylgruppe, Alkylcarbonylgruppe oder Alkylethergruppe substituiert ist und die eine Isocyanatgruppe oder eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe (c) oder (d), insbesondere eine Hydroxylgruppe, enthalten. Ein Beispiel für ein besonders gut geeignetes Ausgangsprodukt (e) ist das Nitroxylradikal 2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxy-piperidin-N-oxid.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Grundstrukturen weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe der üblichen und bekannten Synthesemethoden der niedermolekularen organischen Chemie und/oder der Polymerchemie. Was die erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugten oligomeren und/oder polymeren Grundstrukturen betrifft, die sich von Polyestern, Polyester-Polyethern, Polyurethanen und Polyester-Polyurethanen, insbesondere aber den Polyurethanen und Polyester-Polyurethanen, ableiten, werden die üblichen und bekannten Methoden der Polyaddition und/oder Polykondensation angewandt. Beispielhaft wird auf die eingangs zitierten europäischen Patentanmeldungen EP 0 928 800 A 1, 0 636 669 A 1, 0 410 242 A 1, 0 783 534 A 1, 0 650 978 A 1, 0 650 979 A 1, 0 650 985 A 1, 0 540 884 A 1, 0 568 907 A 1, 0 054 505 A 1 oder 0 002 866 A 1, die deutschen Patentanmeldungen DE 197 09 467 A 1, 42 03 278 A 1, 33 16 593 A 1, 38 36 370 A 1, 24 36 186 A 1 oder 20 03 579 A 1, die internationalen Patentanmeldungen WO 97/46549 oder 99/14254 oder die amerikanischen Patentschriften US 4,675,234 A 1, 4,634,602 A 1, 4,424,252 A 1, 4,208,313 A 1, 4,163,810 A 1, 4,129,488 A 1, 4,064,161 A 1 oder 3,974,303 A 1 verwiesen.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen enthalten mindestens einen Photoinitiator (B). Beispiele geeigneter Photoinitiatoren (B) werden in Römpp Chemie Lexikon  
5 Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998. »Photoinitiatoren«, Seiten 444 bis 446, beschrieben. Die Photoinitiatoren (B) können in üblichen und bekannten Mengen, beispielsweise in den Mengen, wie sie aus den eingangs zitierten europäischen Patentanmeldungen EP 0 928 800 A 1, 0 636 669 A 1, 0 410 242 A 1, 0 783 534 A 1, 0 650 978 A 1, 0 650 979 A 1, 0  
10 650 985 A 1, 0 540 884 A 1, 0 568 907 A 1, 0 054 505 A 1 oder 0 002 866 A 1, den deutschen Patentanmeldungen DE 197 09 467 A 1, 42 03 278 A 1, 33 16 593 A 1, 38 36 370 A 1, 24 36 186 A 1 oder 20 03 579 A 1, den internationalen Patentanmeldungen WO 97/46549 oder 99/14254 oder den amerikanischen Patentschriften US 4,675,234 A 1, 4,634,602 A 1, 4,424,252 A 1, 4,208,313 A 1,  
15 4,163,810 A 1, 4,129,488 A 1, 4,064,161 A 1 oder 3,974,303 A 1 hervorgehen, angewandt werden. Es erweist sich indes als ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß die Photoinitiatoren in geringeren Mengen als den üblichen und bekannten eingesetzt werden können, ohne daß sich die Vernetzungseigenschaften verschlechtern, insbesondere ohne daß die  
20 Vernetzungsgeschwindigkeit sinkt.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen können noch mindestens ein Vernetzungsmittel (C) mit im statistischen Mitteln mindestens zwei komplementären reaktiven  
25 funktionellen Gruppen (c) oder (d) pro Molekül enthalten. Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (C) für die thermische Härtung sind Aminoplastharze, Anhydridgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, Tris(alkoxycarbonylamino)triazine, Carbonatgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, blockierte und/oder  
30 unblockierte Polyisocyanate, beta-Hydroxyalkylamide sowie Verbindungen mit

im Mittel mindestens zwei zur Umesterung befähigten Gruppen, beispielsweise Umsetzungsprodukte von Malonsäurediestern und Polyisocyanaten oder von Estern und Teilestern mehrwertiger Alkohole der Malonsäure mit Monoisocyanaten, wie sie der europäischen Patentschrift EP-A-0 596 460  
5 beschrieben werden. Werden besonders reaktive Vernetzungsmittel (C) wie Polyisocyanate verwendet, werden sie im allgemeinen erst kurz vor der Applikation den betreffenden Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen zugesetzt, welche von der Fachwelt dann auch als Zweikomponentensysteme bezeichnet werden. Sogenannte  
10 Einkomponentensysteme resultieren, wenn weniger reaktive Vernetzungsmittel (C) von Anfang an in den Beschichtungsstoffen, Klebstoffe und Dichtungsmassen enthalten sind. Art und Menge der Vernetzungsmittel (C) richten sich in erster Linie nach den in den Bestandteilen (A) enthaltenen komplementären reaktiven Gruppen (c) sowie deren Anzahl.

15

Darüber hinaus können die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen noch mindestens einen Zusatzstoff (D) enthalten, der aus der Gruppe, bestehend aus farb- und/oder effektgebenden Pigmenten, organischen und anorganischen, transparenten oder  
20 opaken Füllstoffen, Nanopartikeln, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren Reaktiverdünnern, niedrig organischen Lösemitteln und hochsiedenden organischen Lösemitteln („lange Lösemittel“), Wasser, UV-Absorbern, Lichtschutzmitteln, Radikalfängern, thermolabilen radikalischen Initiatoren, Katalysatoren für die thermische Vernetzung, Photoinitiatoren,  
25 Entlüftungsmitteln, Slipadditiven, Polymerisationsinhibitoren, Entschäumern, Emulgatoren, Netz- und Dispergiermitteln, Haftvermittlern, Verlaufmitteln, filmbildenden Hilfsmitteln, Sag control agents (SCA), rheologiesteuernenden Additiven (Verdicker), Flammenschutzmitteln, Sikkativen, Trocknungsmitteln, Hautverhinderungsmitteln, Korrosionsinhibitoren, Wachse und  
30 Mattierungsmitteln, ausgewählt wird.

Art und Menge der Zusatzstoffe (D) richten sich nach dem Verwendungszweck der mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Beschichtungen, Klebstoffe und Dichtungen.

5

Dient beispielsweise das erfindungsgemäße Verfahren der Herstellung von Primern, Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen, Unidecklackierungen oder Basislackierungen, enthält der betreffende Beschichtungsstoff farb- und/oder effektgebende Pigmente (D) sowie  
10 gegebenenfalls opake Füllstoffe. Hier ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren eine vollständige Vernetzung der betreffenden pigmentierten Beschichtungsstoffe trotz ihres z. T. hohen Pigmentgehalts. Dies stellt einen weiteren besonderen Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens dar. Dient das erfindungsgemäße Verfahren beispielsweise der Herstellung von  
15 Klarlackierungen, sind diese Zusatzstoffe (D) naturgemäß in dem betreffenden Beschichtungsstoff nicht enthalten.

Beispiele geeigneter Effektpigmente (D) sind Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE-A-36 36 183 chromatierte  
20 Aluminiumbronzen, und handelsübliche Edelstahlbronzen sowie nichtmetallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigment. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, »Effektpigmente« und Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« bis »Metallpigmente«, verwiesen.

25

Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente (D) sind Titandioxid, Eisenoxide, Sicotransgelb und Ruß. Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente (D) sind Thioindigopigmente Indanthrenblau, Cromo-  
phthalrot, Irgazinorange und Heliogengrün. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon  
30 Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 180 und 181,

»Eisenblau-Pigmente« bis »Eisenoxidschwarz«, Seiten 451 bis 453 »Pigmente« bis »Pigmentsvolumenkonzentration«, Seite 563 »Thioindigo-Pigmente« und Seite 567 »Titandioxid-Pigmente« verwiesen.

- 5 Beispiele geeigneter organischer und anorganischer Füllstoffe (D) sind Kreide, Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid oder organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten  
10 250 ff., »Füllstoffe«, verwiesen.

Beispiele geeigneter thermisch härtpbarer Reaktivverdünner (D) sind stellungsisomere Diethyloctandiole oder Hydroxylgruppen enthaltende hyperververzweigte Verbindungen oder Dendrimere.

15

Beispiele geeigneter mit aktinischer Strahlung härtpbarer Reaktivverdünner (D) sind die in Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, auf Seite 491 unter dem Stichwort »Reaktivverdünner« beschrieben.

20

- Beispiele geeigneter niedrigsiedender organischer Lösemittel (D) und hochsiedender organischer Lösemittel (D) („lange Lösemittel“) sind Ketone wie Methylethylketon oder Methylisobutylketon, Ester wie Ethylacetat oder Butylacetat, Ether wie Dibutylether oder Ethylenglykol-, Diethylenglykol-,  
25 Propylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol- oder Dibutylenglykoldimethyl-, -diethyl- oder -dibutylether, N-Methylpyrrolidon oder Xylole oder Gemische aromatischer Kohlenwasserstoffe wie Solvent Naphtha® oder Solvesso®.

Beispiele geeigneter Lichtschutzmittel (D) sind HALS-Verbindungen, Benztriazole oder Oxalanilide.

Beispiele geeigneter thermolabiler radikalischer Initiatoren (D) sind organische  
5 Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether.

Beispiele geeigneter Katalysatoren (D) für die Vernetzung sind  
10 Dibutylzinndilaurat, Lithiumdecanoat oder Zinkoctoat.

Ein Beispiel für ein geeignetes Entlüftungsmittel (D) ist Diazadicycloundecan.

Beispiele geeigneter Emulgatoren (D) sind nicht ionische Emulgatoren, wie  
15 alkoxylierte Alkanole und Polyole, Phenole und Alkylphenole oder anionische Emulgatoren wie Alkalisalze oder Ammoniumsalze von Alkancarbonsäuren, Alkansulfonsäuren, und Sulfosäuren von alkoxylierten Alkanolen und Polyolen, Phenolen und Alkylphenolen.

20 Beispiele geeigneter Netzmittel (D) sind Siloxane, fluorhaltige Verbindungen. Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymere oder Polyurethane.

Ein Beispiel für einen geeigneten Haftvermittler (D) ist Tricyclodecandimethanol.  
25

Beispiele für geeignete filmbildende Hilfsmittel (D) sind Cellulose-Derivate.

Beispiele geeigneter transparenter Füllstoffe (D) sind solche auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid; ergänzend wird noch auf



das Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, Seiten 250 bis 252, verwiesen.

Beispiele geeigneter Sag control agents (D) sind Harnstoffe, modifizierte  
5 Harnstoffe und/oder Kieselsäuren, wie sie beispielsweise in den Literaturstellen  
EP-A-192 304, DE-A-23 59 923, DE-A-18 05 693, WO 94/22968, DE-C-27 51  
761, WO 97/12945 oder "farbe + lack", 11/1992, Seiten 829 ff., beschrieben  
werden.

10 Beispiel geeigneter rheologiesteuernder Additive (D) sind die aus den  
Patentschriften WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 oder WO  
97/12945 bekannten; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in  
der EP-A-0 008 127 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate wie  
Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und  
15 Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs;  
Kieselsäuren wie Aerosile; oder synthetische Polymere mit ionischen und/oder  
assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid,  
Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder  
Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder hydrophob  
20 modifizierte ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate;

Ein Beispiel für ein geeignetes Mattierungsmittel (D) ist Magnesiumstearat.

Weitere Beispiele für die vorstehend aufgeführten Zusatzstoffe (D) sowie  
25 Beispiele geeigneter UV-Absorber, Radikalfänger, Verlaufmittel,  
Flammschutzmittel, Sikkative, Trocknungsmittel, Hautverhinderungsmittel,  
Korrosionsinhibitoren und Wachse (D) werden in dem Lehrbuch »Lackadditive«  
von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, im Detail  
beschrieben.

Die Zusatzstoffe (D) werden in üblichen und bekannten, wirksamen Mengen verwendet.

Die Herstellung der Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen weist  
5 keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch  
Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile (A) und (B) sowie  
gegebenenfalls (C) und (D) in geeigneten Mischaggregaten wie Rührkessel,  
Dissolver, Rührwerksmühlen oder Extruder nach den für die Herstellung der  
jeweiligen Beschichtungsstoffen, Klebstoffe und Dichtungsmassen (1.1), (1.2),  
10 (1.3), (1.4) oder (1.5) geeigneten Verfahren.

Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Beschichtungen,  
insbesondere die ein- und mehrschichtigen Klarlackierungen und farb- und/oder  
effektgebenden Lackierungen, sind, was Farbe, Effekt, Glanz und D.O.I.  
15 (distinctiveness of the reflected image) betrifft, von höchster optischer Qualität,  
haben eine glatte, strukturfreie, harte, flexible und kratzfeste Oberfläche, sind  
geruchsfrei und witterungs-, chemikalien- und etch-beständig, vergilben nicht und  
zeigen keine Rißbildung und Delamination der Schichten.

20 Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Klebschichten und  
Dichtungen sind auch unter extremen klimatischen Bedingungen von langer  
Lebensdauer und hoher Klebkraft bzw. Dichtungsfähigkeit.

Die grundierten oder ungrundierten Substrate, die in erfindungsgemäßer  
25 Verfahrensweise mit mindestens einer Beschichtung, Klebschichten und/oder  
Dichtungen versehen worden sind, haben daher eine besonders hohe  
Gebrauchsdauer und einen besonders hohen Gebrauchswert, was sie für  
Hersteller, Anwender und Endverbraucher technisch und wirtschaftlich ganz  
besonders attraktiv macht.

## Beispiele und Vergleichsversuche

### Beispiele 1 und 2 und Vergleichsversuche V1 und V2

- 5 **Die Herstellung von Beschichtungen auf Möbelspanplatten und Faserplatten nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (Beispiele 1 und 2) und in herkömmlicher Verfahrensweise (Vergleichsversuche V1 und V2)**

Für die Beispiele und Vergleichsversuche wurde ein Pulverklarlack aus den  
10 folgenden handelsüblichen Bestandteilen hergestellt:

- 74 Gewichtsteile eines ungesättigten Polyesterharzes (Uralac® XP 3125 der Firma DSM),  
26 Gewichtsteile eines Divinyl-urethans (Uralac® ZW 3307 W der Firma DSM),  
15 1 Gewichtsteil Benzoin,  
0,5 Gewichtsteile Verlaufhilfsmittel (BYK® 361 der Firma Byk Chemie) und  
2,5 Gewichtsteile Photoinitiator (Irgacure® D 2954 der Firma Ciba Specialty Chemicals).
- 20 Die Bestandteile wurden vorgemischt und in einem Laborextruder bei 120°C homogenisiert. Nach dem Austragen und Abkühlen der Schmelze wurde die erstarrte Schmelze gemahlen und auf eine Korngröße von max. 70µm gesiebt. Der resultierende UV-härtbare Pulverlack wurde auf Prüfplatten aus MDF (medium density fiber board; Faserplatten; Beispiel 1 und Vergleichsversuch V1) und MSP  
25 (Möbelspanplatten; Beispiel 2 und Vergleichsversuch V2) mit einem Sieb aufgestreut. Dabei lagen die Prüfplatten auf einer Waage, und es wurde jeweils soviel Pulver appliziert, daß eine Schichtdicke nach dem Aufschmelzen von 80µm resultierte.

Für die UV-Belichtung wurde eine Labordurchlaufanlage der Firma IST verwendet, die mit zwei UV-Lampen des Typs M400-U2H ausgestattet war. Bei allen Beispielen und Vergleichsversuchen war die Durchlaufgeschwindigkeit 10m/Min.

5

Für die Vergleichsversuche V1 und V2 wurde direkt am Einlauf der Labordurchlaufanlage ein langwelliger IR-Strahler (IR-Strahler der Firma Elstein, Modell IR 2000, Emissionsmaximum bei 5.000 nm) angebracht.

- 10 Für die Beispiele 1 und 2 wurde an derselben Stelle ein NIR-Strahler (NIR-Strahler der Firma IdustrieService, Modell MPP 120-0, Emissionsmaximum bei 850 nm).

Beide Anordnungen dienten dem Aufschmelzen der Pulverlackschichten. Die  
15 Oberflächentemperaturen der Lackschichten wurde mit einem IR-Sensor gemessen.

Die bei den Vergleichsversuchen V1 und V2 erhaltenen Ergebnisse finden sich in der Tabelle 1. Die bei den Beispielen 1 und 2 erhaltenen Ergebnisse finden sich in  
20 der Tabelle 2. Der Vergleich der Ergebnisse untermauert, daß die in erfindungsgemäßer Verfahrensweise hergestellten Lackierungen die in herkömmlicher Weise erhaltenen in der Qualität des Verlaufs bei weitem übertreffen. Außerdem untermauern die Ergebnisse, daß nur das erfindungsgemäße Verfahren die Substrate und die Lackschichten schont.

25

**Tabelle 1: Die Herstellung von Beschichtungen in herkömmlicher  
Verfahrensweise (Vergleichsversuche V1 und V2)**

Vergleichs- 30 Versuch	Heizzeit	Oberflächen- temperatur <sup>a)</sup>	Blasenbildung	Verlauf/Struktur
---------------------------	----------	--	---------------	------------------

		(min)	(°C)		
5	V1	1	102	keine Blasen	starke Orangenhaut
		2	126	wenige kleine	Orangenhaut
10	V1			Blasen	ausgeprägt
		3	147	viele kleine	Orangenhaut leicht
				Blasen	ausgeprägt
		4	165 <sup>b)</sup>	sehr viele	starke Orangenhaut
15	V2			Blasen	
		1	97	keine Blasen	starke Orangenhaut
		2	122	viele kleine	Orangenhaut
20	V2	3	145	sehr blasig	angeschäumte
		4	161 <sup>b)</sup>	sehr blasig	angeschäumte

Orangenhaut

a) Die Temperatur wurde nach der eingestellten Zeit erreicht; eine feinere Regelung war wegen der Trägheit der IR-Lampen nicht möglich.

25

b) Die Schmelze begann zu polymerisieren, weswegen ihre Viskosität schon vor der Bestrahlung anstieg.

**Tabelle 2: Die Herstellung von Beschichtungen in erfindungsgemäßer  
Verfahrensweise (Beispiele 1 und 2)**

5	Beispiel	Heizzeit	Oberflächen- temperatur <sup>a)</sup>	Blasenbildung	Verlauf/Struktur	
	Nr.	(min)	(°C)			
<hr/>						
10	1	45	130	keine	sehr	gering
					Orangenhaut	
		90	130	keine	sehr gut	
15	V2	45	140	keine	gut	
		90	140	keine	sehr gut	
20	V2	45	130	keine	sehr	gering
					Orangenhaut	
		90	130	keine	sehr gut	
25		45	140	keine	gut	
		90	140	keine	sehr gut	

a) Die Temperatur konnte über die NIR-Lampe eingestellt werden. Sie wurde nach 20s erreicht und durch Regelung der Lampe gehalten.

## Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen für grundierte oder ungrundierte Substrate

### Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen für grundierte oder ungrundierte Substrate, bei dem man

10

- (1) mindestens einen radikalisch und/oder ionisch härtbaren Beschichtungsstoff und/oder Klebstoff und/oder mindestens eine radikalisch und/oder ionisch härtbare Dichtungsmasse, enthaltend

15

- (A) mindestens einen Bestandteil, der im statistischen Mittel mindestens eine Gruppe (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung pro Molekül, und

20

- (B) mindestens einen Photoinitiator,

in der Form

25

- (1.1) einer wasserfreien und lösemittelfreien Flüssigkeit oder Schmelze,
      - (1.2) eines Pulvers,
      - (1.3) einer Pulverslurry,
      - (1.4) einer Dispersion oder einer Lösung in mindestens einem organischen Lösemittel oder
      - (1.5) einer Dispersion oder einer Lösung in einem wäßrigen Medium

30

auf und/oder in das grundierte oder ungrundierte Substrat appliziert,

5 (2) die resultierende Pulverslurry-Schicht (1.3) oder die resultierende Schicht aus einer Dispersion oder einer Lösung (1.4) oder (1.5) trocknet oder die resultierende Schicht der Schmelze (1.1) erstarren läßt oder durch Erhitzen weiterhin in geschmolzenem Zustand hält,

10 (3) die resultierende feste Schicht (1.2), (1.3), (1.4) oder (1.5) durch Erhitzen aufschmilzt und

(4) die im Verfahrensschritt (1) resultierende flüssige oder die im Verfahrensschritt (2) oder (3) resultierende geschmolzene Schicht

15 (4.1) im flüssigen oder geschmolzenen Zustand,

(4.2) beim Erstarren und/oder

(4.3) nach dem Erstarren

20 zunächst mit naher Infrarotstrahlung (NIR-Strahlung) bestrahlt und anschließend mit UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung härtet oder gleichzeitig mit NIR-Strahlung und UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung vollständig härtet.

25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Erhitzen im Verfahrensschritt (2) mit Hilfe von NIR-Strahlung durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Erhitzen im Verfahrensschritt (3) mit Hilfe von NIR-Strahlung durchgeführt wird.

30



4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, bei der man NIR-Strahlung einer Wellenlänge verwendet, für die die festen Schichten (1.2), (1.3), (1.4) und (1.5), die Flüssigkeiten und Schmelzen (1.1) sowie die im Verfahrensschritt (4) resultierenden Schmelzen teilweise durchlässig sind.  
5
5. Das Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die festen Schichten (1.2), (1.3), (1.4) und (1.5) sowie die Flüssigkeiten und Schmelzen (1.1) sowie die im Verfahrensschritt (4) resultierenden Schmelzen die eingestrahlte NIR-Strahlung zu 20 bis 80% absorbieren.  
10
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die NIR-Strahlung eine Wellenlänge von 600 bis 1.400 nm hat.
- 15 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß daß es sich bei den mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen um Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen handelt.  
20
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen handelt.
- 25 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder

Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen verwendet.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man  
5 Acrylatgruppen verwendet.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet,  
daß der Bestandteil (A) ein Feststoff ist.
- 10 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil  
(A) amorph, teilkristallin oder kristallin ist.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Grundstruktur des Bestandteils (A) niedermolekular, oligomer und/oder  
15 polymer ist.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die oligomere  
und/oder polymere Grundstruktur des Bestandteils (A) olefinisch  
ungesättigte Doppelbindungen enthält.
- 20 15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß die  
oligomere und/oder polymere Grundstruktur des Bestandteils (A) sich von  
statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebauten, linearen,  
verzweigten, hypervverzweigten, dendrimeren und/oder kammartig  
25 aufgebauten Polyadditionsharzen, Polykondensationsharzen und/oder  
(Co)Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren ableitet.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die  
(Co)Polymerisate Poly(meth)acrylate und/oder partiell verseifte  
30 Polyvinylester und die Polyadditionsharze und/oder

Polykondensationsharze Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polyester-polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Polyether-Polyester, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyharnstoffe, Polyamide oder Polyimide, insbesondere Polyester, Polyester-Polyether, Polyurethane und Polyester-Polyurethane, sind.

- 5
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppen (a) in der Verbindung (A) über Urethan-, Harnstoff-, Allophanat-, Ester-, Ether- und/oder Amidgruppen an die Grundstruktur gebunden sind.
- 10
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppen (a) in dem Bestandteil (A) über Urethangruppen an die Grundstruktur gebunden sind.
- 15
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (A) noch mindestens eine reaktive funktionelle Gruppen (c) enthält, die mit Gruppen (c) der eigenen Art und/oder mit komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (d) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können.
- 20
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (A) noch mindestens einen chemisch gebundenen Stabilisator (e) enthalten.
- 25
21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß als chemisch gebundener Stabilisator (e) eine HALS-Verbindung verwendet wird.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß als chemisch gebundene HALS-Verbindung (e) die 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-N-oxid-4-oxy-Gruppe verwendet wird.
- 5 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß der Beschichtungsstoff, der Klebstoff oder die Dichtungsmasse mindestens ein Vernetzungsmittel (C) mit im statistischen Mittel mindestens zwei komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (d) pro Molekül enthalten.
- 10 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß der Beschichtungsstoff, der Klebstoff oder die Dichtungsmasse mindestens einen Zusatzstoff (D) enthält.
- 15 25. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß der lösemittelfreie oder wasserfreie Bestandteil (A) ein Schmelzintervall oder einen Schmelzpunkt im Temperaturbereich von 40 bis 130°C aufweist.
- 20 26. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß der lösemittelfreie oder wasserfreie Bestandteil (A) bei 130°C eine Schmelzeviskosität von 50 bis 20.000 mPas aufweist.
- 25 27. Grundierte und ungrundierte Substrate, enthaltend mindestens eine Beschichtung, mindestens eine Klebschichten und/oder mindestens eine Dichtung, herstellbar nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 26.
28. Grundierte und ungrundierte Substrate nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Bauwerke, Türen, Fenster,
- 30

Kraftfahrzeugkarosserien, Möbel oder industrielle Bauteile, inklusive Coils, Container und elektrotechnische Bauteile handelt.